

A Volatilidade dos Revestimentos de Cádmiu com Detecção Atraves da Técnica de Voltametria por Pulso Diferencial

Marco Antonio Martins de Oliveira
mainier@vm.uff.br
UFF

FERNANDO B. MAINIER
mainier@nitnet.com.br
UFF

LISIANE H. FERNANDES
lisianehf@yahoo.com.br
UFF

Resumo: Os revestimentos de cádmio sobre aço-carbono possuem boa resistência à corrosão, principalmente em ambientes marinhos, baixo coeficiente de atrito, além de possibilitar um bom contato elétrico. São utilizados nos mais diversos segmentos industriais, por exemplo, os parafusos cadmiados são usados nos automóveis, nas fechaduras e até em plataformas de petróleo. Entretanto, seu uso diversificado, diante de sua toxidez não propagada e o baixo ponto de fusão pode implicar em restrições em algumas indústrias como a de alimentos e fármacos. O cádmio é considerado atualmente como um dos metais de maior toxicidade. Neste trabalho são apresentados os resultados da estabilidade térmica do revestimento de cádmio eletrolítico determinados por voltametria pulso diferencial. Os resultados dos ensaios laboratoriais mostram que o aumento da temperatura resulta na vaporização gradual do revestimento de cádmio. Tais fatos possibilitam a contaminação ambiental e podendo afetar a saúde ocupacional de trabalhadores. Além disso, também são relatados os danos que podem ser causados pelo cádmio aos seres humanos e ao ambiente.

Palavras Chave: Cádmio - Estabilidade térmica - Contaminação - \$4 - Meio ambiente

1. INTRODUÇÃO

O cádmio foi descoberto pelo químico Friedrich Strohmeyer em 1817, quando fazia uma experiência com carbonato de zinco ($ZnCO_3$), percebendo que o aquecimento produzia uma coloração diferente da esperada para o composto. Depois de estudos mais detalhados, ele concluiu que o responsável pela mudança de cor fora a presença de um óxido de outro elemento, ainda desconhecido naquela época, o cádmio. O nome cádmio foi atribuído por ter sido extraído da cadmia, designação utilizada para o minério rico em carbonato de zinco (ATSDR, 1997). O elemento cádmio - cujo símbolo é Cd - é um metal de transição, cinza claro, dúctil e mole à temperatura ambiente. Seu íon mais estável é a espécie divalente (Cd^{+2}), mas existe também a espécie instável Cd^{+1} (QUINTELAS, 2000). Este metal é lentamente oxidado a óxido de cádmio (CdO) de cor amarelada (ILO, 1998).

A aplicabilidade deste metal é ampla. Ele é muito utilizado como revestimentos sobre aços-carbono obtidos por processos eletrolíticos, por possuir boa resistência à corrosão, principalmente em ambientes marinhos, baixo coeficiente de atrito, além de possibilitar um bom contato elétrico. Esses revestimentos são utilizados nos mais diversos segmentos industriais, por exemplo, em parafusos usados nos automóveis, nas fechaduras, na indústria aeronáutica e até em plataformas de petróleo *offshore*. Porém, devido ao seu uso diversificado, diante de sua toxidez não propagada e o baixo ponto de fusão desse metal existem implicações quanto ao seu uso em algumas indústrias, como é o caso das indústrias de alimentos e produtos farmacêuticos, pois o cádmio é considerado atualmente como um dos metais de maior toxicidade. Segundo pesquisas realizadas em 2005 pelas agências americanas ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) e EPA (*Environmental Protection Agency*) o cádmio ocupa o sétimo lugar na lista de substâncias tóxicas com maior risco de causar danos ao homem.

Os metais tóxicos, também denominados de metais pesados, são elementos fortemente poluidores e apresentam diversos efeitos nocivos aos ecossistemas causando alterações físico-químicas na água, o que provoca a queda de sua qualidade e a mortandade de flora e fauna, prejudicando conseqüentemente, a saúde do homem (HUAMÁN PINO, 2005).

Já aconteceram muitos acidentes com metais tóxicos como o cádmio, e, diversas empresas foram denunciadas por contaminar o meio ambiente. Conhecer o histórico destas contaminações pode ajudar na prevenção de novos acidentes (FERNANDES & MAINIER, 2009).

Devido a uma política ambiental mais rígida, que cada vez mais diminui os limites de concentrações para poluentes presentes nos efluentes líquidos, as indústrias têm procurado ajustar os processos existentes através da implantação de procedimentos, visando à redução de elementos tóxicos dos efluentes industriais (CASQUIERA & TOREM, 2003).

Para isso, é imprescindível a realização contínua de novos estudos, buscando por tecnologias capazes de remover esses elementos perigosos dos efluentes, assim como, recuperá-los. A busca de alternativas para esses revestimentos também é outra corrida paralela. O homem ao longo de sua história vem alterando os ecossistemas, sem considerar que os recursos disponíveis são finitos. Buscar a minimização ou recuperação de resíduos torna-se muito importante para conseguir a preservação do meio ambiente e a sustentabilidade.

2. AS RESTIÇÕES AO CÁDMIO E SEUS COMPOSTOS

Nesses últimos 40 anos o cádmio tem sido um subproduto da produção de zinco, cobre e chumbo considerando que, geralmente, o minério (greenoquita - CdS) está associado como um contaminante (0,25-0,5%) aos minérios de zinco e chumbo. Segundo a International Cadmium Association (ICdA, 2001), o cádmio tem sido usado, principalmente, na fabricação de baterias de níquel-cádmio, embora, também tenha outras aplicações como pigmentos, revestimentos, estabilizadores para PVC e ligas.

Nos Estados Unidos, na década de 1960, o consumo de cádmio era da ordem 4560 t e cerca de 70 % representavam os revestimentos cadmiados, atualmente, o consumo é da ordem de 600 t com 5 % em revestimentos cadmiados. As restrições atuais são enormes, naquela época a produção de revestimentos utilizava cerca de 3190 t, enquanto hoje o uso de cádmio se restringe a 30 t, ou seja, 100 vezes menor. Em 1991, a produção mundial era 21.000 t, em 2004 se reduziu a 16.000t e atualmente, com a entrada na China e Índia no cenário mundial, a produção mundial se mantém equilibrada na ordem de 20.000 t, principalmente, produzindo baterias de Ni-Cd (VULCAN, 2009).

Segundo o Toxics Use Reduction Institute (TURI, 2008) devido às restrições ao cádmio, a eletrodeposição de cádmio tem sido desaconselhada, com isso seu uso tem sido reduzido nos Estados Unidos.

O gráfico apresentado na Figura 1, a seguir, mostra as diversas utilizações de cádmio no período de 1970 a 2008 (VULCAN, 2009). Neste gráfico, é visível a redução de outras utilizações de cádmio em detrimento as baterias de Ni-Cd.

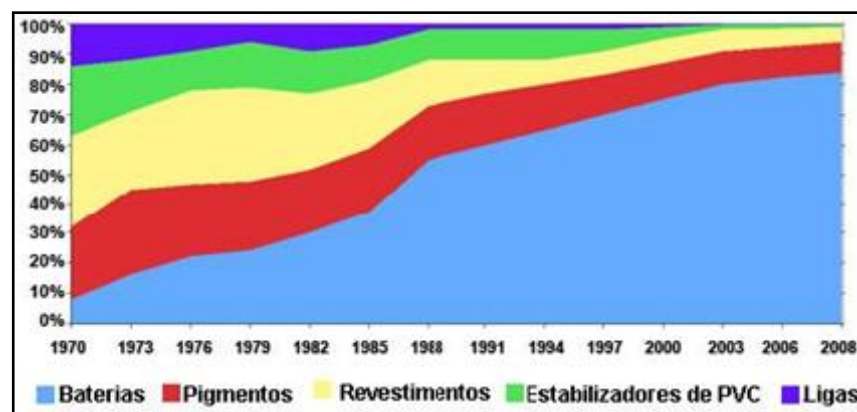


Figura 1 – Utilização do cádmio em função do tempo,
Fonte: Vulcan, T. (2009), modificado.

Embora, não seja o foco deste trabalho é importante mostrar que a sustentabilidade ambiental e o uso indiscriminado de produtos a base de cádmio podem criar problemas ambientais sérios como aconteceram em várias partes do mundo.

Atualmente, é comum o uso de baterias de lítio, principalmente, em telefones celulares, entretanto, em diversos equipamentos eletrônicos nacionais e internacionais, ainda, o cádmio é encontrado baterias recarregáveis de níquel-cádmio. O preço mais baixo e a recuperação de cádmio nas baterias recicláveis têm aumentado esta produção. Ainda, é importante nessa sequência de fatos, relatar e mostrar que alguns fabricantes internacionais não identificam na bateria o material de grande toxicidade, somente indicando referências numa simples capa plástica destacável conforme mostra, a seguir, a figura 2.



Figura 2 – Corpo da bateria sem identificação de metal tóxico e fabricante
Fonte: autor

As restrições aos revestimentos cadmiados, objeto do presente trabalho, são baseadas nos seguintes fatos: a qualidade do revestimento em função de sua utilização, a contaminação ambiental a possibilidade de contaminação dos trabalhadores que operam as unidades eletrolíticas.

2. METODOLOGIA DO ESTUDO

O objetivo deste trabalho está centrado no conhecimento do comportamento térmico dos revestimentos de cádmio e, como este elemento é um potencial poluidor ambiental.

O estudo sobre o cádmio iniciou-se com a pesquisa sobre as características mais relevantes do elemento, suas aplicações e consumo mundial e, histórico de contaminações provocadas pelo elemento em estudo. Após essa etapa, foi feito um planejamento para estudar o comportamento térmico dos revestimentos do cádmio para restringir a sua aplicabilidade e um método de detecção deste metal após o aquecimento e posterior lixiviação.

A metodologia consiste em encapsular em tubo de vidro especial os materiais revestidos com cádmio como parafusos e arruelas e submetê-los em temperaturas até 200°C. Em seguida é feita uma lixívia para verificar através da detecção voltamétrica a quantidade de metal que foi removido da superfície da peça.

3. REVESTIMENTOS CADMIADOS

A deposição eletrolítica é um processo não espontâneo no qual uma peça é revestida com um metal ou liga através da imersão em um eletrólito, também denominado de banho eletrolítico, onde os íons metálicos específicos presentes nos banhos são reduzidos por meio de uma corrente elétrica externa e depositados na superfície da peça conectada ao polo negativo (catodo), enquanto o polo positivo (anodo) pode ser inerte ou constituído do próprio metal que se deseja revestir conforme mostra, a seguir, a Figura 3.

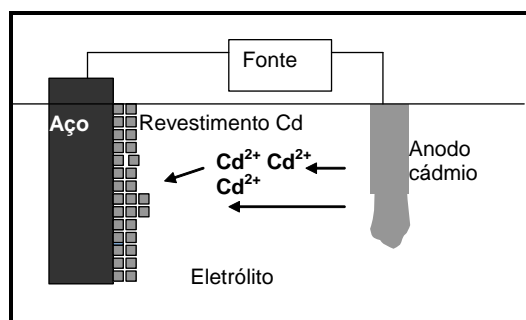
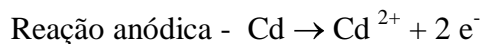


Figura 2: Mecanismo de deposição de cádmio sobre aço-carbono.
Fonte: Fernandes e Mainier, 2010.

As reações catódicas e anódicas, referentes à deposição de cádmio e à dissolução do anodo são apresentadas, a seguir, na figura 2.



O processo de deposição eletrolítica seja para instalações de pequeno ou de grande porte, é composto das seguintes etapas: limpeza mecânica, desengorduramento com solventes e/ou soluções alcalinas, lavagem, decapagem, lavagem, deposição eletrolítica, lavagem, passivação ou acabamento final, secagem e um polimento final conforme o tipo de peça a ser revestida. Dependendo da geometria das peças é necessária uma limpeza mecânica para a retirada de materiais aderentes à superfície metálica podendo ser usadas escovas rotativas e /ou jateamento abrasivo em cabines fechadas.

A remoção de resíduos de gordura, óleos e graxas pode ser feita através do uso de solventes orgânicos ou por soluções alcalinas obedecendo às características das peças. As soluções usadas na decapagem são formuladas para eliminar os óxidos aderentes, como Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , e deixar a superfície metálica pronta para a deposição eletrolítica. Os tanques para decapagem são confeccionados em aço-carbono, revestidos internamente com materiais resistentes ao ataque das soluções decapantes e dotados de aquecimento (vapor), agitação e exaustão de gases.

A espessura da película de cádmio depositada e suas propriedades dependem dos seguintes fatores: densidade de corrente, concentração de sais, temperatura do banho, pH, natureza do metal-base (catodo) e dos aditivos usados como abrillantadores, controladores de pH, etc. Após o processo de deposição, o revestimento de cádmio deve sofrer uma passivação, seja para aumentar a proteção anticorrosiva da camada seja para formar camadas brilhantes com outros fins. Para assegurar o bom desempenho do revestimento de cádmio, é necessária a inspeção, visando à qualidade de depósito, durante o processamento eletrolítico de deposição ou no produto acabado.

Geralmente, o controle de todas as etapas do processo de deposição eletrolítica é realizado pelo fabricante, embora, dependendo do volume de produção e de um acordo entre as partes, o cliente possa participar do acompanhamento das etapas para se certificar da qualidade do produto final. O acompanhamento deve abranger a avaliação da tecnologia de deposição, das técnicas de controle do banho, dos equipamentos utilizados na avaliação do depósito e, finalmente da técnica de preparação das superfícies das peças a serem revestidas. A espessura do revestimento de cádmio varia entre 5 a 35 μm conforme as condições de trabalho. Em condições mais severas são comuns espessuras superiores a 25 μm .

4. CONTAMINAÇÕES PROVOCADAS PELO CÁDMIO

Uma substância é considerada tóxica quando possui potencial para provocar efeito adverso à saúde em consequência de sua interação com o organismo. No caso do cádmio, muitos efeitos indesejados são conhecidos, tanto nos homens como nas plantas e animais, confirmando assim a sua propriedade tóxica. A toxicidade de um metal é dependente da dose ou do tempo de exposição, da forma física e química do elemento e da via de administração/absorção. O caráter tóxico de um determinado elemento depende do tipo de interação que este tem com o organismo, e ocorre em três estágios: a) entrada e absorção no corpo; b) transporte, distribuição, acumulação e biotransformação; c) efeito e saída do organismo (TAVARES e CARVALHO, 1992).

4.1. CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

Segundo Cardoso & Chasin (2001), as principais fontes de contaminação por cádmio se dão por atividades antrópicas, como: queima de carvão mineral, descarte inadequado de resíduos industriais e domésticos, processos de mineração, células eletrolíticas industriais de revestimentos metálicos e refino de metais.

No caso específico do processo eletrolítico de revestimentos cadmiados, a principal contaminação é por íons Cd^{2+} descartados nos sistemas aquosos ambientais (rio, lagoas, mar, etc.) sem tratamentos adequados, considerando, que o cádmio em sua forma iônica (Cd^{+2}) se assemelha a dois íons metálicos muito importantes, o Zn^{+2} e o Ca^{+2} , por possuir um tamanho iônico muito próximo a estes. Devido a esta característica, o cádmio tem o poder de deslocar/substituir o zinco de certas enzimas protéicas encontradas no fígado, nos rins, nos intestinos, no pâncreas e testículos dos mamíferos; podendo também substituir o cálcio no tecido ósseo (OGA, 1996). Devido à importância da exposição através da água, diversos países fixaram limites de cádmio na água potável. A Organização Mundial de Saúde recomenda que a água potável tenha no máximo $5\mu\text{g/L}$ (ASTRD, 1997).

Já na questão de descarte de resíduos, no Brasil o padrão de lançamento de efluentes para o cádmio é estabelecido pela resolução do CONAMA 357 (CONAMA, 2005), que fixa o valor máximo permitido (VMP) em $0,2\text{ mg/L}$ de Cd.

4.2. POSSIBILIDADE DE CONTAMINAÇÃO DE TRABALHADORES

A meia vida do cádmio no organismo pode variar entre 16 a 33 anos e seus efeitos são diversos: a ingestão de alimentos ou bebidas altamente contaminados pode causar sintomatologia aguda caracterizada por vômitos e diarreia. A entrada do cádmio no organismo humano pode ocorrer através da ingestão de alimentos ou de água contaminada, inalação de partículas ou contato com a pele. Estudos mostram que o cádmio depois de absorvido se distribui pelo organismo, sendo encontrado em células sanguíneas, ligado a proteínas do soro plasmático como albumina e outras glicoproteínas, ou ainda em metaloproteínas produzidas pelo fígado (MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994).

Segundo a IARC (1993), a Agência Internacional para Pesquisa do Câncer, este elemento é classificado como cancerígeno para o ser humano. Alguns trabalhos relacionam os tipos de câncer que podem estar associados com a exposição ao cádmio, como: câncer nos rins, fígado ou estômago (SHIGEMATSU *et al.*, 1979) e câncer de próstata (BAKO *et al.*, 1982). Outros problemas ligados ao cádmio são: efeitos tóxicos nos rins, pulmões e sistema reprodutor (SOUZA *et al.*, 1998). Seu acúmulo no organismo, ainda, pode ser responsável por hipertensão, doenças do coração, enfisema, formação de catarata nos olhos, atrofia muscular e porosidade nos ossos (HALLENBECK, 1984; RAMAKRISHBAB *et al.*, 1995). A Organização Mundial de Saúde considera tolerável uma ingestão eventual de até $7\mu\text{g/kg}$ de cádmio pelo período de uma semana (WHO, 1992). Este elemento apresenta também efeito agudo, sendo que a dose letal de cádmio em humanos está entre 350 a 500 mg (FERGUSSON, 1990).

Em locais com severas contaminações por cádmio, há um aumento de doenças nos ossos dos seres humanos. Essa doença causada pelo elemento cádmio é chamada de Itai-itai. A doença de Itai-itai é definida como uma forma de osteomalácia renal, enfermidade que atinge principalmente as mulheres na fase pós menopausa e se caracteriza por atingir os rins e ossos, causando fraturas e fortes dores nas pernas e costas (NORDBERG, 2009).

]

5. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia de análise da volatilidade dos revestimentos de metal cádmio consiste em encapsular em recipiente vidro especial os materiais revestidos com cádmio como parafusos, arruelas cortadas e cádmio e grânulos de cádmio padrão e submetê-los a aquecimento através de forno com temperatura e pressão controladas. Em seguida é feita a lixiviação deste material para verificar através de detecção voltamétrica, com eletrólito apropriado, a quantidade de metal que foi removido da superfície da peça.

5.1. TÉCNICA PARA DETECÇÃO DO CÁDMIO POR VOLTAMETRIA

A voltametria de pulso diferencial é uma técnica eletroanalítica baseada nos fenômenos ocorridos na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. É considerada dinâmica, pois a cela eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$), que por sua vez, é medida pela aplicação controlada de um potencial (SKOOG & LEARRY, 1992). Com isso, as informações sobre o analito (solução aquosa contendo os íons cádmio) são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge no eletrodo de trabalho ao se aplicar um potencial entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar. O registro da corrente em função do potencial pode ser relacionado com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo. A técnica aplicada para a realização dos experimentos com revestimentos de cádmio foi utilizado um aparelho da Metrohm, modelo 797 VA Computrace (Figura 3 e 4) com o método de determinação de cádmio.



Figura 3 – Aparelho 797 VA Computrace com o destaque da célula de determinação do cádmio

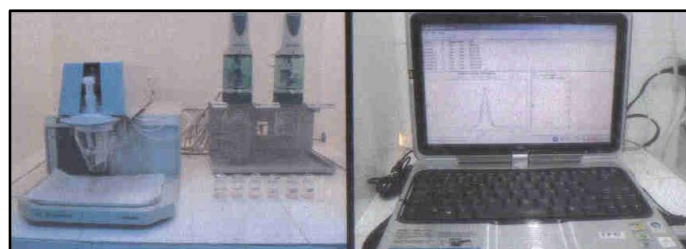


Figura 4 – Vista geral do voltâmetro e do sistema de aquisição de dados.

5.2. A TÉCNICA DESENVOLVIDA PARA AVALIAR A VOLATILIDADE DOS REVESTIMENTOS DE CÁDMIO

Visando avaliar a volatilidade dos revestimentos de cádmio com a temperatura e a possibilidade contaminações, em função da pressão de vapor do cádmio, foram desenvolvidas técnicas baseadas em recipientes de vidro especial com tampa de alumínio e septo polimérico de silicone (que suporta temperaturas de até 250°C) para reter os vapores de cádmio.

Desta forma, os ensaios de volatilidade constaram, essencialmente, da colocação de grânulos de cádmio como padrão, parafusos cadmiados e arruelas cadmiadas com 25 μ m de espessura no interior dos recipientes de vidro. Posteriormente, os recipientes de vidro com respectivas amostras foram colocados em mufla em temperaturas que variaram de 120 °C a 200 °C, em exposições que duraram 4 horas. A Figura 5, a seguir, mostra o recipiente de vidro e o dispositivo para selagem dos recipientes.



Figura 5 – Recipiente de vidro especial e o selador.

Após submeter os corpos de prova ao aquecimento por 4 horas, espera-se esfriar em dessecador e, faz-se uma lixívia com 5,0 mL de água ultrapura. Uma alíquota de 10 μ L da água usada na lixiviação é amostrada do frasco e adicionada ao vaso reacional do analisador voltamétrico, juntamente com 10,0 mL de água ultrapura e os eletrólitos: 0,5 mL tampão ácido acético/acetato sódico (pH = 4,6) e 0,1 mL de KCl 3,0 mol/L .

Então, é feita a análise através de detecção voltamétrica para se verificar a quantidade de metal que foi removido da superfície da peça através da vaporização devido ao aquecimento empregado.

Os parâmetros utilizados no analisador voltamétrico para estas análises foram: eletrodo de trabalho: velocidade de rotação: 2000 rpm; modo: DP (Pulso Diferencial); tempo de purga: 300 s; tempo de deposição: 30 s; potencial de deposição: - 0,80 V; tempo de equilíbrio: 10 s; amplitude de pulso: 50,0 mV; potencial de início: - 0,80 V; potencial final: 0,40 V; degrau de voltagem: 5,951 mV; tempo de degrau de voltagem: 0,10 s; velocidade de varredura: 0,0595 V/s; potencial do pico: - 0,56 V +/- 0,05 V.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nos gráficos da Figuras 7 a 9, a seguir, referentes as amostras dos grânulos de cádmio, parafusos e arruelas mostram que há uma vaporização constante de cádmio da superfície com o aumento gradual da temperatura. Este fato concreto mostra que materiais revestidos com cádmio vaporizam com o aumento da temperatura conforme mostra o mecanismo apresentado na Figura 6.

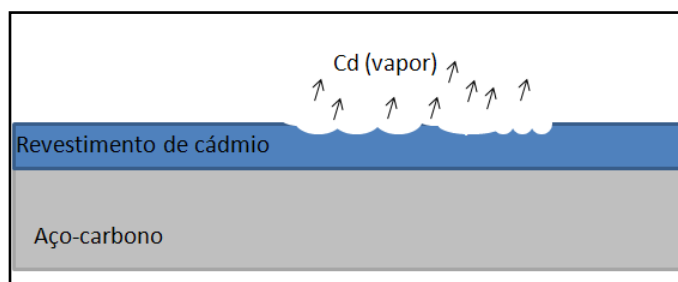


Figura 6– Mecanismo de vaporização de cádmio com o aumento da temperatura.

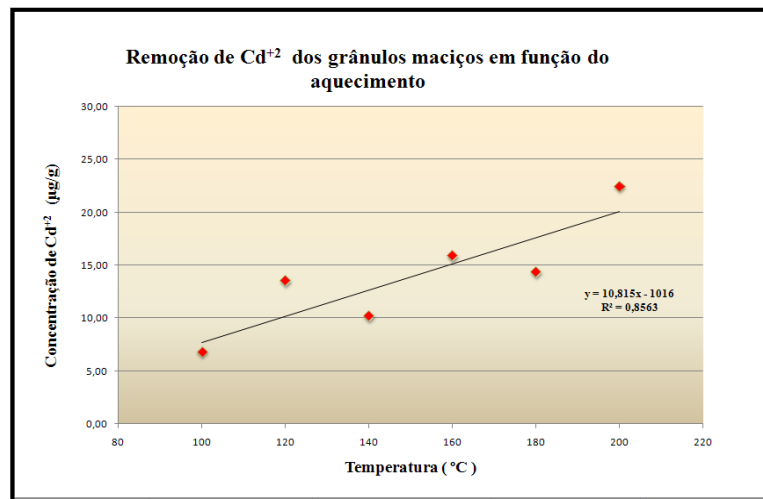


Figura 7: Gráfico de remoção de cádmio da superfície de grânulos maciços.

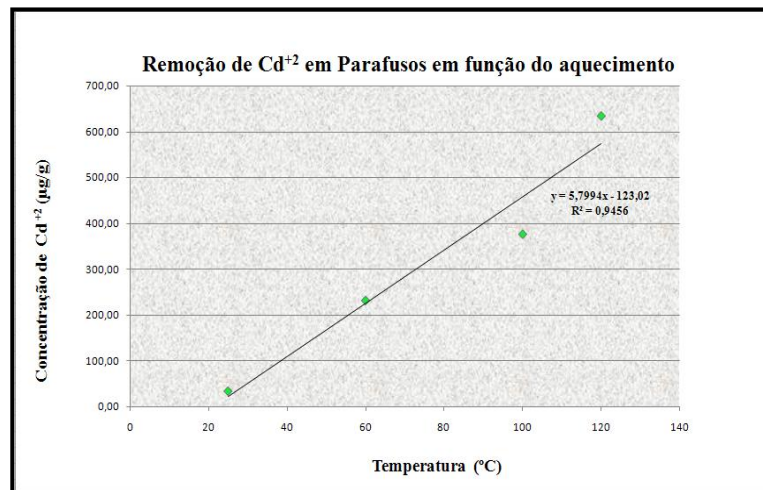


Figura 8: Gráfico de remoção de cádmio da superfície de parafusos cadmiados.

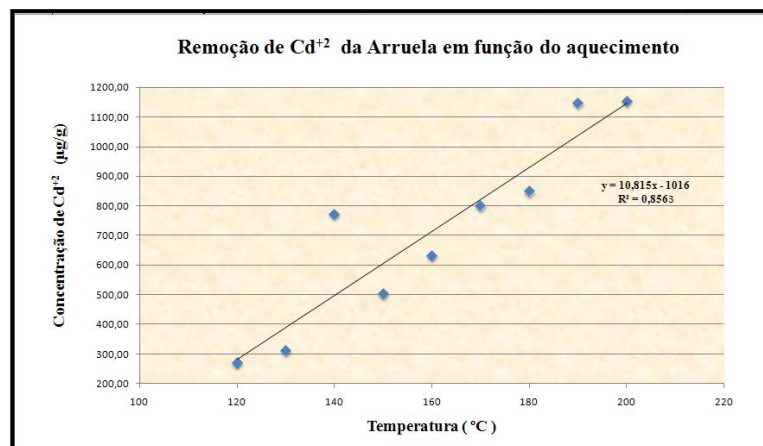


Figura 9: Gráfico de remoção de cádmio das peças da arruela cadmiada.

7. CONCLUSÕES

Com base nas referências bibliográficas e nos resultados dos experimentos apresentados pode se concluir que:

- O uso dos recipientes de vidro com tampa de alumínio e septo polimérico de silicone para realizar os experimentos foi uma excelente alternativa, pois estes materiais conseguiram resistir às temperaturas de até 200° C, que foi o máximo utilizado ao longo do experimento. Segundo informação do fabricante o recipiente resiste até 250°C. O que consolidou ainda mais a idéia de se utilizar o conjunto para reter os vapores de cádmio até o aquecimento de 200° C;
- Com a elevação da temperatura e com maior tempo de aquecimento dos corpos-de-prova aumenta-se a vaporização de cádmio da superfície dos mesmos;
- O método de detecção usando a técnica de voltametria por pulso diferencial apresentou voltamogramas com excelentes resoluções. Apesar de o método ter um limite de detecção (50 ng/L), comparado a técnicas de alta resolução, não foi necessário chegar próximo a este limite, pois, o menor valor lido de todas as amostras teve uma média de 0,522 mg/L. Além dos ensaios em branco e análise de solução padrão com excelentes respostas, os voltamogramas também apresentaram ótima reprodutibilidade, o que mostra a confiabilidade da técnica;
- Em função dos altos valores encontrados nos resultados, principalmente, nos ensaios usando os parafusos e arruela, onde os resultados mais altos foram aproximadamente 634 e 1153 mg/L, respectivamente, o que significa a vaporização de cádmio em quantidades elevadas, deve-se eliminar o uso dessas peças em determinados ambientes, que podem vir a ser contaminados. Sendo mais crítica ainda a contaminação se essas peças são utilizadas em ambientes onde o contato humano é constante e, se faz em matrizes ou amostras necessárias a sobrevivência do homem, como na área de produção de alimentos e de medicamentos;
- É importante ressaltar que trabalhos com cádmio em temperaturas superiores a 120°C podem resultar em contaminações ambientais e criar problemas de saúde ocupacional no uso de equipamentos revestidos com cádmio;
- Conhecer as características do elemento cádmio e as suas interações com o homem e o meio ambiente é fundamental para avaliar criticamente os tratamentos de remoção e os cuidados especiais com os rejeitos contendo esse metal;
- Finalmente, é fundamental que as autoridades competentes, órgãos de vigilância e sociedade, atem para as várias contaminações com cádmio, que ocorrem ao longo dos anos com o homem e o meio ambiente, e dos efeitos nocivos que esse metal provoca.

8. REFERÊNCIAS

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Priority list of hazardous substances, Public Health Service, U.S. Department of Health & Human Services, Georgia, 1997.

- BAKO, G.; SMITH, E. S.; HANSON, J.; DEWAR, R.** The geographical distribution of height cadmium concentrations in the environment and prostate cancer in Alberta, *Can J Public Health*, v. 73, 1982, pp. 92-94.
- CARDOSO, L. M. N. & CHASIN, A. A. M.** Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos, *Cadernos de Referência Ambiental*, v.6, Salvador, 2001, pp. 121.
- CASQUIERA, R. & TOREM, M. L.** Flotação Aplicada à Remoção de Metais Pesados. Série Tecnologia Ambiental Nº 28, CETEM, Rio de Janeiro, 2003.
- CONAMA.** Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessado em 24 /06/2011.
- FERGUSSON, J. E.** *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, 1º ed., New York, Pergamon Press, 1990.
- FERNANDES, L. H. e MAINIER, F. B.** XI Encontro Nacional e I Encontro Internacional de Gestão Empresarial e Meio Ambiente, 3-5 de novembro de 2009, Fortaleza, 2009.
- HALLENBECK, W. H.** Human health effects of exposure to cadmium, *J Cell Mol Life Sci.*, v. 40, n. 2, 1984, pp. 136-142.
- HUAMÁN, P.** Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*), Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- IARC.** INTERNACIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER., Beryllium, cadmium, mercury and exposures in the glass manufacturing industry, *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*, v. 58, , 1993, 444p.
- ICdA.** INTERNACIONAL Cadmium ASSOCIATION, Revision of the Battery Directive: Public Consultation, 2001.
- ILO.** *Encyclopedia of Occupational Health and Safety*. 4th ed. Genève, 1998.
- MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E.** Comportamento de cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH, Tese (Livre-Docência), Escola Superior de Agricultura “Luis de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1994.
- NORDBERG, G. F.** Historical perspectives on cadmium toxicology, *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 238, 2009, pp. 192-200.
- OGA, S.** *Fundamentos de toxicologia*, São Paulo: Atheneu, 1996.
- QUINTELAS, C.** Recuperação e reutilização de metais pesados, Tese de doutorado Universidade do Minho, Portugal, 2000.
- RAMAKRISHNAN, S. et al.** Smoking of beedies and cataract: cadmium and vitamin C in the lens and blood, *Br J Ophthalmology*, v. 79, 1995, pp. 202-206.
- SHIGEMATSU, I.; MINOWA, M.; YOSHIDA, T.** Recent results of health examinations on the general population in cadmium-polluted and control areas in Japan, *Environ Health Perspective*, v. 28, 1979, . pp. 205-210.
- SKOOG, D. A. & LEARY, J. L.** *Principles of instrumental analysis*. Fourth Edition. Harcourt Brave College Publishers. Forth Worth, 1992, 220p.
- SOUZA, S. N.; SILVA, M. S.; LENZI, E.; LUCHESE, E. B.** Avaliação de parâmetros referentes ao cádmio como contaminante do lodo de esgoto aplicado num Latossolo Vermelho Escuro, Seminário sobre gerenciamento de biossólidos do MERCOSUL, Curitiba, 1998.
- TAVARES, T. M. & CARVALHO, F. M.** Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano, *Química Nova*, v. 15, n. 2, 1992, pp. 147-154.
- TURI,** *Toxics Use Reduction Institute, Use Cadmium and cadmium compounds*, June, 2008
- VULCAN, T.,** Cadmium: Spent Energy, www.hardassetsinvestor.com, acessado em 24/05/2011.
- WHO.** World Health Organization. *Evaluation of mercury, lead, cadmium and the food additives Amaranth, Diethylpyrocarbonate, and Octyl Gallate*, Geneva, 1972.